

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-40240

(P2002-40240A)

(43) 公開日 平成14年2月6日 (2002.2.6)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 2 B 5/30

識別記号

F I

G 0 2 B 5/30

テ-マコ-ト*(参考)

2 H 0 4 9

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-231840(P2000-231840)

(22) 出願日 平成12年7月31日(2000.7.31)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 宮田 浩克

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 黒田 一幸

東京都中野区鷺宮4丁目4番7号

(72) 発明者 竹縄 亮史

東京都狛江市中和泉3丁目25番3号

(74) 代理人 100069017

弁理士 渡辺 徳廣

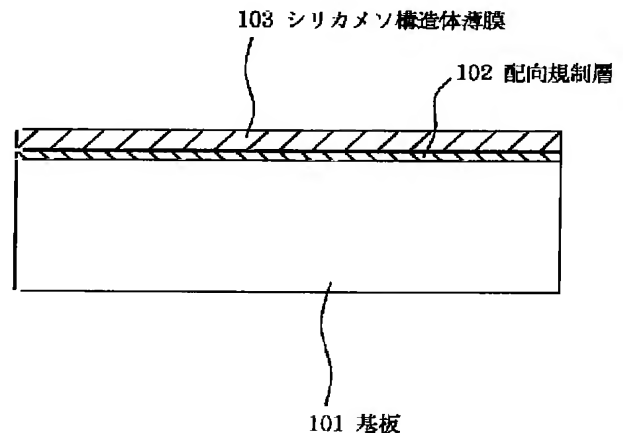
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光性薄膜、それを用いた蛍光素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 偏光性の蛍光を発する蛍光性薄膜を用いた蛍光素子を提供する。

【解決手段】 基板101上の配向処理を施した配向規制膜102の上に、一軸配向性のロッド状細孔を有するシリカメソ構造体103の細孔内に蛍光色素を保持した蛍光性薄膜を形成してなる蛍光素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 各々の長手方向が実質的に揃った複数の細孔を有する構造体の前記細孔内に蛍光色素を担持してなることを特徴とする蛍光性薄膜。

【請求項2】 前記構造体がシリカメソ構造体である請求項1記載の蛍光性薄膜。

【請求項3】 基板上に、一軸配向性のロッド状細孔を有するシリカメソ構造体の細孔内に蛍光色素を保持した蛍光性薄膜を形成してなることを特徴とする蛍光素子。

【請求項4】 基板上の配向処理を施した配向膜の上に、一軸配向性のロッド状細孔を有するシリカメソ構造体の細孔内に蛍光色素を保持した蛍光性薄膜を形成してなることを特徴とする蛍光素子。

【請求項5】 前記配向処理がラビングである請求項4記載の蛍光素子。

【請求項6】 前記配向膜が高分子化合物であって、その繰り返しユニット中に連続した2個以上のメチレン基を含むことを特徴とする請求項4または5記載の蛍光素子。

【請求項7】 基板上のラングミュアープロジェクト膜の上に、一軸配向性のロッド状細孔を有するシリカメソ構造体の細孔内に蛍光色素を保持した蛍光性薄膜を形成してなることを特徴とする蛍光素子。

【請求項8】 前記ラングミュアープロジェクト膜が高分子化合物であって、その繰り返しユニット中に連続した2個以上のメチレン基を含むことを特徴とする請求項7記載の蛍光素子。

【請求項9】 2回対称性の原子配列を有する結晶性基板上に、一軸配向性のロッド状細孔を有するシリカメソ構造体の細孔内に蛍光色素を保持した蛍光性薄膜を形成してなることを特徴とする蛍光素子。

【請求項10】 配向規制力を有する基板表面に、蛍光色素を担持した一軸配向性のロッド状細孔構造を有するシリカメソ構造体を形成する工程を有することを特徴とする蛍光素子の製造方法。

【請求項11】 配向規制力を有する基板上に、一軸配向性のロッド状細孔構造を有するシリカメソ構造体を形成する工程と、該シリカメソ構造体の細孔中から界面活性剤を除去する工程と、該中空の細孔内に蛍光性色素を担持させる工程とを有することを特徴とする蛍光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、蛍光性薄膜、それを用いた蛍光素子およびその製造方法に関し、より詳しくは無機酸化物多孔体の応用に関連し、細孔構造の制御されたシリカメソ構造体薄膜を用いた新規な光学材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 発光性の材料から発生するルミネッセン

スの偏光方向を制御する技術は、液晶ディスプレイのバックライトに応用した場合に、光量を著しく損なう偏光板を1枚構成要素から除くことができるために、非常に重要視されている。現在までに、延伸やラビングのような機械的な手法による配向性高分子薄膜、ラングミュアープロジェクト法を用いた配向性高分子膜、液晶性高分子材料等を用いて、フォトルミネッセンス(PL)、エレクトロルミネッセンス(EL)の偏光方向を制御する試みがなされている。例えば、ポリ(2,5-ジノニルオキシ-1,4-フェニレンビニレン)に対してラビング処理を施した場合に、偏光性のPL、ELが観測されることが、“Japanese Journal of Applied Physics” part 2の第34巻第712頁に記載されている。また、“Nature”の第392巻第261頁に記載されているように、入射光を等方的に吸収する増感剤を用い、増感剤分子から一軸配向した発光性高分子材料へのエネルギー移動をさせることによって、偏光性のPLを得たという例もある。

【0003】このような、偏光性の発光を得るためのひとつの形態として、配向性のホスト材料に発光性のゲスト材料を保持した構成の複合材料がある。例えば、高度に配向したポリエチレンをホスト材料に用いて、ポリ(2-メトキシ,5-(2-エチルヘキシルオキシ)-p-フェニレンビニレン)の配向制御を行い、高度に偏光したPLを観測した例が、“Physical Review B”の第44巻第8652頁に記載されている。

【0004】このような、一軸配向性のホストに使用可能な材料は高分子化合物に限定されることはなく、例えば、“Science”の第288巻第652頁に記載されているように、強磁場によって一軸方向に細孔方向を描いたメソポーラスシリカの細孔内にポリ(2-メトキシ,5-(2-エチルヘキシルオキシ)-p-フェニレンビニレン)を担持させ、偏光性のPLを観測した例もある。

【0005】メソポーラスシリカは、その一方向に揃った細孔内に種々のゲスト種を取り込むことによって、マクロスコピックなスケールでの材料の構造制御を可能ならしめる、有用なホスト材料であり、薄膜化が可能である等の理由で注目されている。この材料は、強磁場による配向方法以外に、基板表面の配向規制力を利用することによっても配向性薄膜を得ることが可能である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、発光性の高分子化合物を配向させて偏光性の発光を得る従来の技術には次のような問題点があった。第一の問題点としては、高分子化合物の一軸配向性の温度による変動があげられる。すなわち、機械的に延伸した高分子や、ラングミュアープロジェクト膜を用いた場合には、温度上昇によっ

て高分子鎖のコンフォメーションが変化してしまう。

【0007】第二の問題点としては、適用できる高分子化合物が限定されるということがあげられる。すなわち、偏光性の発光を示す高分子化合物として用いられるものは、共役系の伸びた主鎖構造を有する類似した構造のものが多く、ゲスト種を変えることによって多様な色彩の発光を達成することが難しかった。

【0008】また、磁場を用いて細孔を配向させたシリカメソ構造体をホスト材料に用い、細孔中でゲスト種の配向制御を行い、偏光性の発光を得ようとする場合、細孔の一軸配向性が低く、ゲストの精密な配向性を期待するのは難しかった。

【0009】本発明は、上記問題点に鑑みなされたもので、一軸配向性シリカメソ構造体薄膜の細孔内に蛍光を発する色素を担持することによって、偏光性の蛍光を発する蛍光性薄膜、それを用いた蛍光素子を提供することを目的とするものである。また、本発明は、上記の偏光性の蛍光を発する蛍光性薄膜、それを用いた蛍光素子の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、高度な一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体の薄膜をホスト材料に用い、細孔内に担持した低分子量の色素の配向制御を行うことによって、偏光性の発光を得たものである。

【0011】すなわち、本発明の第一の発明は、各々の長手方向が実質的に揃った複数の細孔を有する構造体の前記細孔内に蛍光色素を担持してなることを特徴とする蛍光性薄膜である。前記構造体がシリカメソ構造体であるのが好ましい。

【0012】本発明の第二の発明は、下記の蛍光素子に係るものである。すなわち、本発明は、基板上に、一軸配向性のロッド状細孔を有するシリカメソ構造体の細孔内に蛍光色素を保持した蛍光性薄膜を形成してなることを特徴とする蛍光素子である。

【0013】また、本発明は、基板上の配向処理を施した配向膜の上に、一軸配向性のロッド状細孔を有するシリカメソ構造体の細孔内に蛍光色素を保持した蛍光性薄膜を形成してなることを特徴とする蛍光素子である。前記配向処理がラビングであるのが好ましい。前記配向膜が高分子化合物であって、その繰り返しユニット中に連続した2個以上のメチレン基を含むことが好ましい。

【0014】また、本発明は、基板上のラングミュアープロジェクト膜の上に、一軸配向性のロッド状細孔を有するシリカメソ構造体の細孔内に蛍光色素を保持した蛍光性薄膜を形成してなることを特徴とする蛍光素子である。前記ラングミュアープロジェクト膜が高分子化合物であって、その繰り返しユニット中に連続した2個以上のメチレン基を含むことが好ましい。

【0015】また、本発明は、2回対称性の原子配列を

有する結晶性基板上に、一軸配向性のロッド状細孔を有するシリカメソ構造体の細孔内に蛍光色素を保持した蛍光性薄膜を形成してなることを特徴とする蛍光素子である。

【0016】本発明の第三の発明は、下記の蛍光素子の製造方法に係るものである。すなわち、本発明は、配向規制力を有する基板表面に、蛍光色素を担持した一軸配向性のロッド状細孔構造を有するシリカメソ構造体を形成する工程を有することを特徴とする蛍光素子の製造方法である。

【0017】また、本発明は、配向規制力を有する基板上に、一軸配向性のロッド状細孔構造を有するシリカメソ構造体を形成する工程と、該シリカメソ構造体の細孔中から界面活性剤を除去する工程と、該中空の細孔内に蛍光性色素を担持させる工程とを有することを特徴とする蛍光素子の製造方法である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、実施態様を用いて本発明を説明する。本発明の蛍光性薄膜を形成した蛍光素子の第一の形態は、図1に断面構造を模式的に示すような構成のものである。

【0019】図1において、本発明の蛍光性薄膜は、基板101上に形成された、メソ構造体薄膜103中の一軸配向性のロッド状メソ細孔内に低分子量の蛍光性色素が担持されているものである。メソ構造体薄膜と基板との間には、メソ構造体中のロッド状細孔に一軸配向性を付与するための、配向規制層102が設けられる。

【0020】使用できる基板の材質は、シリカメソ構造体作成時のプロセスに耐え得るものであれば特に制約はなく、ガラス、セラミクス、半導体等の一般的な材料を用いることができる。

【0021】配向規制層としては、液晶の配向に用いられるようなものが適用可能であり、ラビング処理のような配向処理を施した配向膜、ラングミュアープロジェクト膜等を用いることが一般的であるが、例えば流体によって基板上の高分子薄膜中の分子配向を一軸配向させたようなものであっても、配向規制力を付与し得るものであれば適用可能である。

【0022】最初に、ラビング処理を施した配向膜の作成について説明する。ラビング処理は、スピンコート等の手法により基板上にポリマーのコーティングを施し、これを布等で一方向に擦る処理である。ラビング布はローラーに巻き付けられており、回転するローラーを基板表面に接触させ、基板を固定したステージをローラーに対して一方向に移動させることによってラビングを行う。

【0023】ラビング布は使用する高分子材料に対して最適なものを選択するが、ナイロン、レーヨン等一般的なものを使用することができる。ラビング強度は、ローラーの回転数、基板ヘローラーを押し付ける強度、及び

基板を固定したステージの移動速度等のパラメータによって最適化される。ラビング処理を施す高分子化合物は、シリカメソ構造体の形成プロセスに耐え得るもので、かつシリカメソ構造体の一軸配向制御が可能なものであれば基本的に材質には限定はないが、高分子化合物を構成する繰り返しユニット中に2個以上の連続したメチレン基を含む構造のものをを用いた場合に、連続性、ロッド状細孔の一軸配向性に優れたシリカメソ構造体薄膜が形成できることを本発明者は見出している。

【0024】次にラングミュアブロッジェット膜(LB膜)の作成について説明する。LB膜は、水面上に展開された単分子膜を基板上に移しとった膜であり、成膜を繰り返すことで所望の層数の膜を形成することができる。本発明でいうLB膜とは、基板上に形成されたLB膜に熱処理等の処理を施し、累積構造を保ったままで化学構造を変化させたLB膜誘導体の単分子累積膜を包含する。

【0025】LB膜の成膜には一般的な方法が用いられる。一般的なLB膜の成膜装置を模式的に図2に示す。図2において、201は純水202を満たした水槽である。203は固定バリアであり、不図示の表面圧センサーがつけられている。水面上の単分子層206は、目的の物質または目的物質前駆体の溶解した液体を可動バリア204との間の領域の水面上に滴下することで形成され、可動バリア204の移動によって表面圧が印加される構造になっている。可動バリアは、基板に膜を成膜する間一定の表面圧が印加されるように表面圧センサーによってその位置が制御されている。純水は不図示の給水装置、及び排水装置により常に清浄なものが供給される様になっている。水槽201には一部窪みが設けられており、この位置に基板205が保持され、不図示の並進装置によって一定の速度で上下する構造になっている。水面上の膜は基板が水中に入っていく際、及び引き上げられる際に基板上に移し取られる。

【0026】本発明で用いられるLB膜はこの様な装置を用いて、水面上に展開された単分子層に表面圧をかけながら、基板を水中に出し入れることで基板上に1層ずつ単分子層を形成することにより得られる。膜の形態、及び性質は、表面圧、基板の押し込み/引き上げの際の移動速度、及び層数でコントロールされる。成膜の際の表面圧は、表面積-表面圧曲線から最適な条件が決定されるが、一般的には数mN/mから数十mN/mの値である。また、基板の移動速度は、一般的には数mm/分~数百mm/分である。LB膜の成膜方法は、以上述べたような方法が一般的であるが、本発明に用いられるLB膜の成膜方法はこれに限定されず、例えば、サブフェイズである水の流動を用いるような方法を用いることもできる。

【0027】LB膜の材質も、後述するシリカメソ構造体の形成プロセスに耐え得るもので、かつシリカメソ構

造体の一軸配向制御が可能なものであれば基本的に材質には限定はないが、高分子化合物であって、かつ高分子化合物を構成する繰り返しユニット中に2個以上の連続したメチレン基を含む構造のものをを用いた場合に、連続性、ロッド状細孔の一軸配向性に優れたシリカメソ構造体薄膜が形成できることを本発明者は見出している。

【0028】上述したような手法によって表面に配向規制層を形成した基板上に、一軸配向性のロッド状細孔構造を有するシリカメソ構造体を形成する。

【0029】本発明の一軸配向性のロッド状細孔構造を有するメソ構造体薄膜の形成に用いる反応容器は、例えば図3の様な構成のものである。反応容器の材質は、薬品、特に酸に対する耐性を有するものであれば特に限定はなく、ポリプロピレンやテフロン(登録商標)のようなものをを用いることができる。反応容器は、反応中に圧力がかかっても破壊されないように、さらにステンレスのような剛性の高い材質の密閉容器に入れることもある。

【0030】反応容器301内には、耐酸性の材質の基板ホルダー303が例えば図3の様に置かれており、基板305はこれを用いて保持される。反応中、シリカメソ構造体の形成は基板上のみならず、溶液中においても起こるために、溶液中の沈殿物が基板上に堆積してしまう。これを防ぐために、配向規制層を設けた膜形成面は、反応中下向きに溶液中に保持される。

【0031】反応溶液は界面活性剤水溶液に塩酸等の酸を混合し、 SiO_2 の等電点である $\text{pH}=2$ 以下に調整したものに、蛍光性の色素を溶解し、テトラエトキシシランの様なケイ素のアルコキシドを混合したものである。界面活性剤は、4級アルキルアンモニウムのようなカチオン性界面活性剤や、ポリエチレンオキシドを親水基として有する非イオン性界面活性剤等の中から適宜選択される。使用する界面活性剤分子の長さは、目的のメソ構造の細孔径に応じて決められる。ケイ素アルコキシドは、加水分解によって生成するアルコールが水に可溶であるものが好ましく用いられる。使用する色素は、ローダミン系色素、クマリン系色素等幅広い選択が可能である。水に不溶の色素であっても、界面活性剤が共存している水溶液を用いているために、可溶化させることが可能になる場合が多い。

【0032】酸性側、特に等電点の近くでは SiO_2 の沈殿の発生速度は小さく、塩基性条件の下での反応の場合のようにアルコキシドの添加後瞬間的に沈殿が発生することはない。上述のような反応溶液に基板を保持し、 80°C 程度で1日~10日程度反応させることによって、一軸配向性のロッド状細孔内に蛍光性色素を担持した、シリカメソ構造体薄膜を、基板上に作成することができる。膜厚は、溶液組成、反応時間をコントロールすることによって制御が可能である。

【0033】本発明の第二の形態は、上述の第一の形態

における配向規制層を用いる代わりに、結晶性基板の原子配列の異方性を利用して一軸配向性のシリカメソ構造体薄膜を形成したものである。シリコン単結晶の(110)面のように、表面における原子配列が2回対称性を有し、面内において結晶方位を一義的に定義できるような基板を用いる場合には、配向規制層を用いなくても、一軸配向性のロッド状メソ細孔を有するシリカメソ構造体薄膜を形成することが可能である場合があることが本発明者によって見出されている。この場合には、本発明の蛍光性薄膜の構成は図4に模式的に示したようなものになる。

【0034】表面を洗浄し、酸化物層等を可能な限り除去した、異方性の強い表面原子配列を有する結晶性基板を、第一の形態において使用したものと同様な組成の反応溶液中に保持することによって、一軸配向性のロッド状細孔内に蛍光性色素を担持した、シリカメソ構造体薄膜を基板上に作成することができる。

【0035】以上説明したように、本発明の第一、第二の形態は、反応溶液中に蛍光性色素を溶解しておき、細孔中に界面活性剤と色素を共に担持する薄膜を得たものである。しかし、細孔中に色素を担持する方法はこれに限定されず、色素を含まないシリカメソ構造体薄膜を作成した後に界面活性剤を除去し、空になった細孔内に色素を吸着によって細孔内に導入することによっても、本発明の蛍光性色素薄膜を作成することも可能である。これが本発明の第三の形態に相当するものである。

【0036】第一、第二の形態の説明中で述べた、配向規制層を表面に形成した基板、もしくは配向規制力を有する結晶性基板を、蛍光性色素を含まない以外は上記説明で述べたものと同じ組成の、界面活性剤水溶液に塩酸等の酸を混合し、 SiO_2 の等電点である $\text{pH}=2$ 以下に調整した反応溶液中に保持し、基板表面に、色素を含まない、一軸配向性のロッド状細孔構造を有するシリカメソ構造体薄膜を形成する。この工程に続いて、形成されたシリカメソ構造体から、界面活性剤を除去する。

【0037】細孔中から界面活性剤を除去する方法はいくつかあり、焼成、溶剤抽出、超臨界状態の流体を用いた抽出、オゾン処理等の中から選ばれる。例えば、空气中、 550°C で10時間焼成することによって、メソ構造及びその一軸配向性をほとんど破壊することなくメソ構造体薄膜から完全に界面活性剤を除去することができる。焼成を用いた場合、配向規制層の膜厚を十分に薄くしておくことにより、基板からシリカメソ構造体薄膜を剥離することなく配向規制層を除去することが可能であり、この場合、形成される本発明の薄膜の構成は図4に示した構成と同じものになる。また、溶剤抽出を用いると、100%の界面活性剤の除去は困難ではあるものの、焼成に耐えられない材質の基板上にメソポーラスシリカ薄膜を形成することが可能である。この場合には、配向規制層は基板上に存在したままである。

【0038】このような方法によって、細孔中の界面活性剤を除去して、中空の細孔を有するメソポーラスシリカ薄膜が得られる。作成したメソポーラスシリカ薄膜を、蛍光色素を含んだ溶液中に浸漬することによって容易に色素を細孔中に担持することが可能である。この場合溶媒として、例えばトルエンのような有機溶媒を用いることも可能である。色素を担持させる方法は溶液中から導入する方法に限定されず、例えば蒸着等のような手法によっても細孔内に色素を導入することが可能である。

【0039】第三の形態の蛍光性薄膜は、界面活性剤の除去と色素の吸着という、2つのプロセスが増えるため、作成時間とコストが増大するが、水に対して非常に溶解しにくい色素を導入する等の場合に有効な方法である。

【0040】以上のようなプロセスで作成された、蛍光性薄膜から放出される蛍光の偏光依存性は、図5に模式的に示すような配置で測定した。図5において、501はキセノンランプ光源であり、目的の色素の最大吸収波長の光を励起光側分光器502で選択して試料に照射する。励起光側分光器は、偏光方向によって透過率の異なる回折格子を使用しているため、試料に光を照射する前に偏光消光板503を設置しておく必要がある。

【0041】試料の蛍光性薄膜から発生した蛍光は、図示したように、入射光に対して 90° の方向で観測する。測定光は、偏光子506、偏光消光板503を通して分光器に導かれ、光電子増倍管508で検出される。測定光側の分光器にも回折格子を用いているために、分光器に入る光が偏光していると正しい偏光特性が測定できないため、測定光側にも分光器の前に偏光消光板が必要である。この配置において、ある偏光子の角度で蛍光の測定を行い、強度を偏光子の角度に対してプロットすることで、試料からの蛍光の偏光依存性を測定することが可能である。測定に用いる光学系は図5に示したものに限定されることはない。

【0042】以上説明した本発明の要旨は、高度な一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体の細孔を利用して、低分子量の色素の配向制御を行い、異方性の強い発光を達成したというものである。

【0043】

【実施例】以下、実施例を用いてさらに詳細に本発明を説明する。

【0044】実施例1

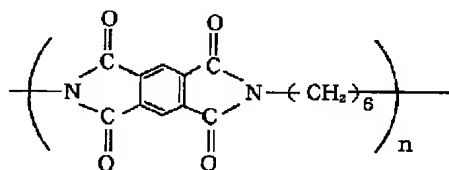
本実施例は、ラビング処理を施したポリイミド配向膜を形成した基板を用いて、一軸配向性のロッド状細孔内に蛍光色素を担持した、シリカメソ構造体薄膜を作成し、偏光性の発光を示す蛍光性薄膜を得た例である。本実施例で作成した薄膜の構成は、図1に模式的に示したようなものである。

【0045】アセトン、イソプロピルアルコール、及び

純水で洗浄し、オゾン発生装置中で表面をクリーニングした石英ガラス基板にスピンコートによって、ポリアミク酸AのNMP溶液をスピンコートにより塗布し、200℃で1時間焼成して、以下の構造を有するポリイミドAを形成した。

【0046】

【化1】



(ポリイミドA)

表 1 ポリイミドAのラビング条件

布材質	ナイロン
ローラー径 (mm)	24
押し込み (mm)	0.4
回転数 (rpm)	1000
ステージ速度 (mm/min)	600
繰り返り回転	2

【0049】この基板の上に、ローダミン6GのCOOC₂H₅基をCOOC₄H₉基で置換したローダミン系色素Aを細孔内に担持したシリカメソ構造体薄膜を形成する。本実施例では、以下に詳しく述べるように、ローダミン系色素Aの量の異なる2種類の試料を作成した。

【0050】セチルトリメチルアンモニウムクロリド (CTACl) 2.82gを108mlの純水に溶解し、48.0mlの濃塩酸(36%)を添加した。この溶液に、さらに0.12g、及び0.060gのローダミン系色素Aを添加し完全に溶解した後、2.20mlのテトラエトキシシラン (TEOS) を添加し、3分間攪拌した。最終的な溶液中の各成分のモル比は、TEOS:H₂O:HCl:CTACl:ローダミン系色素A=0.1:100:7:0.11:0.0031、及び0.1:100:7:0.11:0.0015である。

【0051】ラビング処理を施したポリイミドを形成した上記基板を、ポリイミドの面を下向きにして、この反応溶液中に保持し、反応溶液を入れた容器を密閉した後、80℃で3日間反応させた。良好な一軸配向性シリカメソ構造体薄膜を得るために、反応中スぺーサを介して基板の表面にカバーを施した。

【0052】所定の時間反応溶液と接触させた基板は、容器から取り出し、純水で十分に洗浄した後に、室温において自然乾燥させた。ここで、TEOS:H₂O:HCl:CTACl:ローダミン系色素A=0.1:10

【0047】これに対して、表1の条件でラビング処理を施し、基板として用いた。

【0048】

【表1】

0:7:0.11:0.0031の条件で作成した膜を試料1-1、0.1:100:7:0.11:0.0015の条件で作成した膜を試料1-2と省略する。基板には、シリカメソ構造体の連続膜が形成されており、膜が赤色を示していたことから色素の担持が確認された。光学顕微鏡でこの膜を観察したところ、ラビング方向に直交する方向に一軸配向したテクスチャが観察され、細孔構造の配向性が示唆された。光学顕微鏡下で観察されるテクスチャは試料1-1で観察されるものと1-2で観察されるもので差異はなく、ローダミン系色素Aの添加量によるモフォロジーの明瞭な差異は認められなかった。

【0053】この膜をX線回折分析で分析した結果、試料1-1、1-2とも面間隔3.60nmに相当する、ヘキサゴナル構造のシリカメソ構造体の(100)面に帰属される強い回折ピークが確認され、この薄膜はロッド状細孔がヘキサゴナルパッキングした細孔構造を有することが確かめられた。X線回折分析の結果から、本実施例の範囲では、メソ構造がローダミン系色素Aの量による影響を受けないことが確かめられた。

【0054】このシリカメソ構造体薄膜中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価するために、面内X線回折分析による評価を行った。この方法は、“Chemistry of Materials”誌第11巻1609頁に記載されているような、基板に垂直な(11

0)面に起因するX線回折強度の面内回転依存性を測定するもので、メソチャンネルの配向方向とその分布を調べることができる。本実施例で測定された(110)面回折強度の面内回転角度依存性より、本実施例で作成されたシリカメソ構造体薄膜中では、メソチャンネルはポリミドのラビング方向に直交する方向に配向しており、その配向方向の分布は半値幅が約 13° であることが示され、試料1-1と試料1-2で差はなかった。これより、本実施例の範囲では、ロッド状細孔の配向状態にも、ローダミン系色素Aの添加量による影響はないことが確かめられた。

【0055】以上のことから、一軸配向性のロッド状細孔内にローダミン系色素Aと界面活性剤とを共に担持した、シリカメソ構造体薄膜の形成が確認された。

【0056】この薄膜試料の蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ試料1-1では、 $\lambda_{max}=557\text{nm}$ に、試料1-2では、 $\lambda_{max}=558\text{nm}$ に極大を有する発光スペクトルが得られた。薄膜で観測された発光極大波長は、ほぼ同じ強度になるように濃度を調整したローダミン系色素Aのエタノール溶液の発光極大波長 550nm に比較して長波長側にシフトしており、このことはローダミン系色素Aが溶液状態とは異なる環境に存在していることを表していると考えられる。

【0057】次に、この試料から放出される蛍光の偏光依存性を測定した。測定に用いた光学系は、図5に示した構成のものである。試料1-1、1-2、及びローダミン系色素Aのエタノール溶液に関して測定を行った結果を図6に示した。図6では、それぞれの試料について、偏光子の角度が 0° の時に観測された蛍光強度を1として表示してある。ラビング方向が床に対して平行になるように試料室に試料を固定し、等方的な光を入射させ、観測される発光強度の偏光子の角度依存性を測定した。偏光子の方向は、 0° の時に床に対して垂直な偏光が透過する向きに固定してある。この図に示したように、完全に等方的であるエタノール溶液で観測された発光は、偏光子の角度による変化を示さず、発光が偏光特性を有していないことが確認された。

【0058】しかし、一軸配向性のシリカメソ構造体に担持させた場合には、偏光子の角度に応じて強度が変化する様子が観測され、偏光方向が細孔の配向方向に対して平行な場合に最も強度が強かったことから、この試料では、細孔方向と平行な偏光方向の光が選択的に放出されていることが確認された。試料1-1と試料1-2とは、偏光子の角度変化に対する強度変化の程度が異なり、試料1-1の二色比は1.8である一方、試料1-2の場合には2.6と高くなっていた。このように、細孔内に導入した色素の量によって偏光特性が変化することが明らかとなった。これは、色素が細孔内に担持される際に、最も安定なコンフォメーションが存在し、その場合には細孔内での規則性が高いが、担持量が増大する

と共に、細孔内での色素の規則性が低下し、その為に蛍光の二色比が変化したものと推察している。

【0059】本実施例で作成した試料の場合には、細孔内で界面活性剤と色素が共存しており、色素を担持させても、X線回折ピークの位置が色素を担持させない試料と比較してほとんど変化していないことから判断して、色素は界面活性剤の疎水部に挟まれていると考えられるが、詳細は不明である。本実施例の結果は、界面活性剤の疎水部に挟まれた状態において、色素がある好ましい配置を取るということを示しているものである。

【0060】実施例2

本実施例は、シリコンの(110)面上に、一軸配向性のシリカメソ構造体の薄膜を形成し、焼成によって細孔中の界面活性剤を除去した後に、ローダミン系色素Aを担持させ、偏光性の蛍光を放出する薄膜を形成した例である。

【0061】セチルトリメチルアンモニウムクロリド(CTACl)2.82gを92.1mlの純水に溶解し、68.7mlの濃塩酸を添加した。この溶液に、2.20mlのテトラエトキシシラン(TEOS)を添加し、3分間攪拌した。最終的な溶液中の各成分のモル比は、TEOS:H₂O:HCl:CTACl=0.1:100:10:0.11である。

【0062】1%のフッ化水素溶液で、表面の自然酸化物層を除去したシリコン単結晶(110)基板を、研磨面を下向きにして、この反応溶液中に保持し、反応溶液を入れた容器を密閉した後、 80°C で3日間反応させた。

【0063】所定の時間反応溶液と接触させた基板は、容器から取り出し、純水で十分に洗浄した後に、室温において自然乾燥させた。基板上には、シリカメソ構造体の連続膜が形成されており、光学顕微鏡でこの膜を観察したところ、一軸配向したテクスチャが観察され、細孔構造の配向性が示唆された。

【0064】この薄膜をX線回折分析により分析した結果、 3.84nm の面間隔に相当する、ヘキサゴナル構造のシリカメソ構造体の(100)面に帰属される強い回折ピークが確認され、この薄膜はロッド状細孔がヘキサゴナルパッキングした細孔構造を有することが確かめられた。

【0065】このシリカメソ構造体薄膜中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価するために、面内X線回折分析による評価を行った。その結果、作成した薄膜中のメソチャンネルは、 $\langle 001 \rangle$ 方向に配向しており、配向方向の分布は半値幅が約 29° であることが示された。

【0066】この薄膜を空气中 540°C で10時間焼成し、界面活性剤の除去を行った。このとき昇温速度は $2^\circ\text{C}/\text{分}$ とした。焼成後の試料を光学顕微鏡で観察したところ、クラックや膜の剥離等は生じておらず、膜と基板

の密着性が向上していた。焼成後の試料をX線回折分析で調べたところ、3.52 nmの面間隔に相当する回折ピークが観測され、薄膜中の細孔構造が保持されていることが確認された。面間隔の減少は、壁を構成するシリカのシラノール基が、焼成によって縮合したためであると考察している。焼成後の試料に関しても、面内X線回折分析を行い、チャンネルの一軸配向性の確認を行った。その結果、焼成前のプロファイルとほぼ同じプロファイルが観測され、焼成によって細孔構造の一軸性が損なわれる恐れがないことが確かめられた。

【0067】次に、このようにして作成した、中空の細孔を有する一軸配向性メソポーラスシリカを、ローダミン系色素Aの4%エタノール溶液中に浸漬し、細孔中に色素を導入した。

【0068】このようにして作成した、細孔中に色素を担持した一軸配向性メソポーラスシリカ薄膜からの蛍光を、蛍光光度計を用いて測定したところ、545 nmに極大を有する蛍光が観測された。試料と同程度の蛍光強度を示すように調整されたローダミン系色素Aのエタノール溶液に関して観測された蛍光スペクトルは、550 nmに極大を有しており、本実施例で作成した薄膜中の色素の状態は溶液中とは大きく異なっていることが示唆された。このことは色素がメソポーラスシリカの細孔中に導入され、シリカ壁との相互作用を受けたためであると考えられる。

【0069】本実施例で作成した薄膜では、溶液と比較した場合のスペクトルシフトの方向が、実施例1で作成した薄膜で観測されたシフトの方向と逆であった。実施例1の薄膜では、色素は細孔内に共存する界面活性剤に挟まれた状態で存在していると考えられている一方で、本実施例の薄膜の場合には色素はシリカ壁と直接相互作用していると考えられている。この色素の状態の差異が、細孔内に担持された場合のスペクトルシフトの方向性の違いの原因であると、本発明者らは推測している。

【0070】本実施例で作成した薄膜から放出される蛍光の偏光特性を、実施例1に用いたものと同じ、図5に示した構成の光学系を用いて測定した。その結果、実施例1で観測されたように、細孔の配列方向に対して平行な偏光成分が強く観測され、2色比は1.5であった。

【0071】シリコン(110)基板を用いると、メソ構造体の細孔の一軸配向性は、実施例1で用いたラビング法に比較してやや劣るものの、配向膜作成、ラビングという2段階のプロセスを省略することが可能である。

【0072】実施例3

本実施例は、ポリイミドのラングミュアブロッケット膜(LB膜)を形成した石英ガラス基板の上に、クマリン7を担持させた一軸配向性シリカメソ構造体を形成し、偏光性の蛍光放出を確認したものである。

【0073】ポリアミック酸AとN,N-ジメチルヘキサデシルアミンとを1:2のモル比で混合し、ポリアミ

ック酸AのN,N-ジメチルヘキサデシルアミン塩を作成した。これをN,N-ジメチルアセトアミドに溶解し0.5 mMの溶液とし、この溶液を20℃に保ったLB膜成膜装置の水面上に滴下した。水面上に形成された単分子膜は、30 mN/mの一定の表面圧を印加しながら、5.4 mm/minのディップ速度で基板上に移し取った。

【0074】基板はアセトン、イソプロピルアルコール、及び純水で洗浄し、オゾン発生装置中で表面をクリーニングしたシリコン(111)基板、及び石英ガラス基板に、疎水処理を行ったものを用いた。ここで、シリコン(111)基板上に膜を作成する目的は、以下に述べるような、ポリイミド薄膜のキャラクタリゼーション等を赤外吸光分析によって行うことにある。

【0075】基板上に30層のポリアミック酸アルキルアミン塩LB膜を成膜した後、窒素ガスフロー下で300℃、30分間焼成してポリイミドAのLB膜を形成した。ポリアミック酸の脱水閉環によるイミド化、及びアルキルアミンの脱離は赤外吸収スペクトルより確認した。形成されたポリイミドLB膜中の高分子鎖の配向性は、赤外吸収スペクトルの2色性により分析し、高分子鎖はLB膜作成時の基板の引き上げ方向に平行に配向していることが確かめられた。

【0076】クマリン7を担持したシリカメソ構造体薄膜の形成は、以下のようなプロセスで行った。セチルトリメチルアンモニウムクロリド(CTACl)2.82 gを108 mlの純水に溶解し、48.0 mlの濃塩酸を添加した。この溶液に、0.10 gのクマリン7を添加し完全に溶解した後、2.20 mlのテトラエトキシシラン(TEOS)を添加し、3分間攪拌した。最終的な溶液中の各成分のモル比は、TEOS:H₂O:HC1:CTACl:クマリン7=0.1:100:7:0.11:0.0037である。

【0077】上記のLB膜を形成した基板を、膜形成面を下向きにしてこの溶液中に保持し、反応溶液を入れた容器を密閉した後、80℃で3日間反応させた。良好な一軸配向性シリカメソ構造体薄膜を得るために、反応中スぺーサを介して基板の表面にカバーを施した。

【0078】所定の時間反応溶液と接触させた基板は、容器から取り出し、純水で十分に洗浄した後に、室温において自然乾燥させた。基板上には、シリカメソ構造体薄膜が形成されており、膜が蛍光性の黄色を示していたことから色素の担持が確認された。光学顕微鏡でこの膜を観察したところ、LB膜作成時の基板の引き上げ方向に直交する方向に一軸配向したテクスチャが観察され、細孔構造の配向性が示唆された。

【0079】この膜をX線回折分析で分析した結果、面間隔3.74 nmに相当する、ヘキサゴナル構造のシリカメソ構造体の(100)面に帰属される強い回折ピークが確認され、この薄膜はロッド状細孔がヘキサゴナル

パッキングした細孔構造を有することが確かめられた。本実施例で作成した薄膜のX線回折ピークの位置は、色素を担持させていない薄膜について観測されたピーク位置とほぼ同じであり、これより、色素は界面活性剤の疎水部に挟まれた形で存在していると考えられた。

【0080】このシリカメソ構造体薄膜中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価するために、面内X線回折分析による評価を行った。その結果、作成した薄膜中のメソチャンネルは、LB膜作成時の基板の引き上げ方向に直交する方向に配向しており、配向方向の分布は半値幅が約 13° であることが示された。

【0081】作成したクマリン7を担持したシリカメソ構造体薄膜について、蛍光スペクトルを測定したところ、 510nm に極大を有する発光を観測し、これは、ほぼ同じ発光強度を示すエタノール溶液について観測された蛍光の発光極大波長に比較して長波長側にシフトしていた。このシフトの方向は、実施例1で作成したローダミン系色素Aを担持した薄膜に関して観測されたシフトと同じであり、色素が界面活性剤と共に細孔内に担持されていることを示唆している。

【0082】このクマリン7を担持したシリカメソ構造体薄膜から放出される蛍光の偏光依存性を測定した。測定に用いた光学系は、図5に示した構成のものである。結果を図7に示した。この場合にも偏光子の角度 0° で測定された蛍光強度を1として、相対的強度変化を示してある。本実施例の薄膜の場合には、LB膜成膜時の基板の引き上げ方向が床に対して平行になるように試料室に試料を固定し、等方的な光を入射させ、観測される発光強度の偏光子の角度依存性を測定した。偏光子の方向は、 0° の時に床に対して垂直な偏光が透過する向きに固定してある。図7の結果から、本実施例で作成した薄膜では、偏光方向が細孔の配向方向に対して平行な場合に最も観測される蛍光強度が大きかったことが明らかであり、この試料では、細孔方向と平行な偏光方向の光が選択的に放出されていることが確認された。本実施例で作成した薄膜の蛍光の二色比は2.6であった。このように、本実施例の結果によっても、細孔内に色素を担持することによって蛍光性の発光を示す薄膜が得られることが確認された。

【0083】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、一軸配向性シリカメソ構造体薄膜の細孔内に蛍光を発する色素を担持することによって、偏光性の蛍光を発する蛍光性薄膜およびそれを用いた蛍光素子を得ることが可能である。また、本発明の製造方法は、偏光性の蛍光を

発する蛍光性薄膜およびそれを用いた蛍光素子を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の蛍光性薄膜を用いた蛍光素子の一実施態様を示す模式図である。

【図2】本発明に用いられるLB膜を成膜する装置を示す模式的である。

【図3】本発明の一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体薄膜を作成するための反応容器を示す模式図である。

【図4】本発明の配向規制力を有する結晶性基板を用いた場合及び焼成によって界面活性剤除去を行った場合の蛍光性薄膜を用いた蛍光素子を示す模式図である。

【図5】本発明の蛍光性薄膜から放出される蛍光の偏光依存性を測定するための装置構成を示す模式図である。

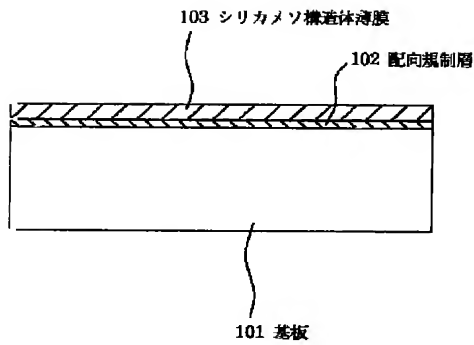
【図6】本発明の実施例1で作成した蛍光性薄膜において測定された蛍光の偏光特性を示すグラフである。

【図7】本発明の実施例3で作成した蛍光性薄膜において測定された蛍光の偏光特性を示すグラフである。

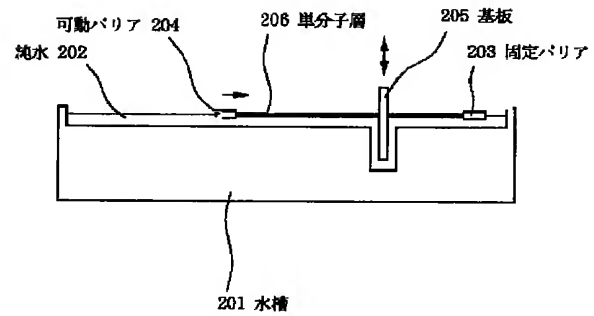
【符号の説明】

- 101 基板
- 102 配向規制層
- 103 シリカメソ構造体薄膜
- 201 水槽
- 202 純水
- 203 固定バリア
- 204 可動バリア
- 205 基板
- 206 水面上の単分子層
- 301 テフロン容器
- 302 テフロン蓋
- 303 テフロン製基板ホルダー
- 304 シール(リング)
- 305 基板
- 501 キセノンランプ光源
- 502 励起光側分光器
- 503 偏光解消板
- 504 色素を担持した一軸配向性シリカメソ構造体薄膜
- 505 基板
- 506 偏光子
- 507 蛍光側分光器
- 508 光電子増倍管
- 509 励起光
- 510 蛍光

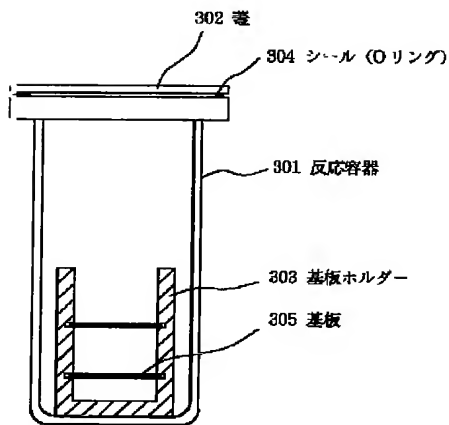
【図1】



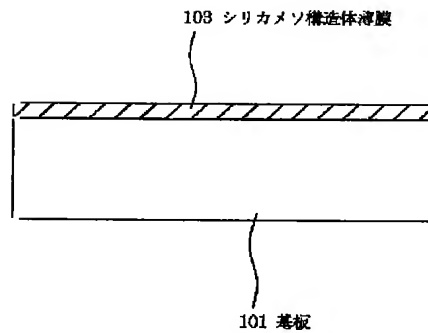
【図2】



【図3】



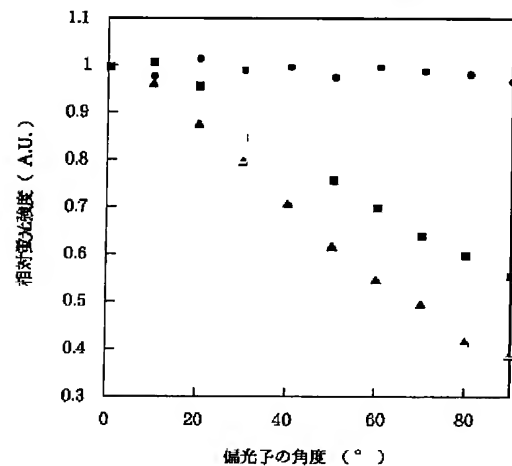
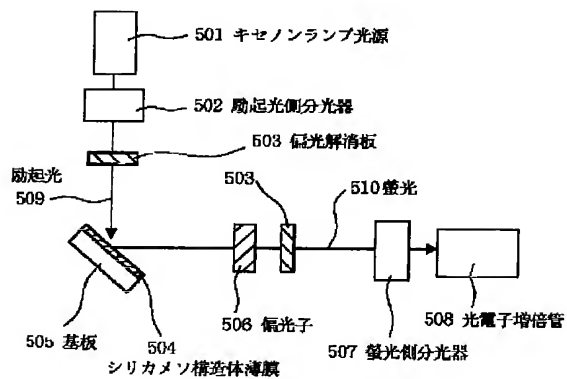
【図4】



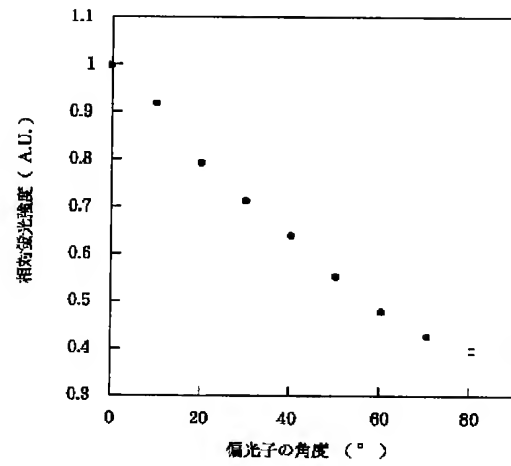
【図6】

- エタノール溶液
- 薄膜 (1-1)
- ▲ 薄膜 (1-2)

【図5】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 福岡 歩
埼玉県戸田市喜沢南1-4-17-736

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA47 BB42 BC02 BC04
BC09 BC22

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-040240

(43)Date of publication of application : 06.02.2002

(51)Int.Cl. G02B 5/30

(21)Application number : 2000-231840

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 31.07.2000

(72)Inventor : MIYATA HIROKATSU

KURODA KAZUYUKI

TAKENAWA AKIFUMI

FUKUOKA AYUMI

(54) FLUORESCENT THIN FILM, FLUORESCENT DEVICE BY USING THE SAME AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluorescent device using a fluorescent thin film which emits polarized fluorescent light.

SOLUTION: The fluorescent device is obtained by forming a fluorescent thin film having a fluorescent dye held in the pores of a silica meso structural body 103 having uniaxially aligned rod-like pores on an alignment controlling film 102 subjected to the alignment treatment on a substrate 101.

